N° 72

QUELQUES
COMBINAISONS DE L'ANTIPYRINE

AVEC

des halogénures métalloïdiques et métalliques

THÈSE

présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 17 Juin 1911

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

PAR

Jean VIDAL

Pharmacien de 1re classe
Préparateur de Chimie générale à l'Ecole supérieure de Pharmacie
Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie
Concours des Travaux pratiques (1er prix) (1907-1908)
Lauréat de l'Université
Prix de la Ville de Montpellier (1909)
Prix Jean Diacon (1910)
Membre de la Société chimique de France
Membre de la Société des Sciences Médicales de l'Hérault
Chimiste du Bureau de Bienfaisance de la Ville de Montpellier
Officier d'Académie

JURY : MM. ASTRE, *Professeur*, *président*
IMBERT, *Professeur*
TARBOURIECH, *Agrégé*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

1911

N° 72

QUELQUES
COMBINAISONS DE L'ANTIPYRINE

AVEC

des halogénures métalloïdiques et métalliques

THÈSE

présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 17 Juin 1911

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

PAR

Jean VIDAL

Pharmacien de 1re classe
Préparateur de Chimie générale à l'Ecole supérieure de Pharmacie
Lauréat de l'Ecole supérieure de Pharmacie
Concours des Travaux pratiques (1er prix) (1907-1908)
Lauréat de l'Université
Prix de la Ville de Montpellier (1909)
Prix Jean Diacon (1910)
Membre de la Société chimique de France
Membre de la Société des Sciences Médicales de l'Hérault
Chimiste du Bureau de Bienfaisance de la Ville de Montpellier
Officier d'Académie

JURY : MM. ASTRE, *Professeur, président*
IMBERT, *Professeur*
TARBOURIECH, *Agrégé*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI

1911

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ✿)..... *Directeur.*
F. JADIN (I. P. ✿)..... *Assesseur.*
E. IZARD (I. P. ✿)..... *Secrétaire.*
H. GOT (I. P. ✿)..... *Secrétaire honoraire.*

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ✿)..... *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
G. MASSOL (I. P. ✿)..... *Physique.*
Ch. ASTRE (I. P. ✿)..... *Chimie générale.*
L. PLANCHON (I. P. ✿)..... *Matière médicale.*
F. JADIN (I. P. ✿)..... *Pharmacie.*
H. IMBERT (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
H. FONZES-DIACON (I. P. ✿).... *Chimie minérale.*

PROFESSEUR ADJOINT

M. A. ASTRUC (A. ✿)..... *Pharmacie galénique. Hydrologie.*

CHARGÉS DE COURS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✿)..... *Botanique cryptogamique. Zoologie.*
P.-J. TARBOURIECH (A. ✿)..... *Chimie biologique.*

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ✿).
A. ASTRUC (A. ✿).
P.-J. TARBOURIECH (A. ✿).

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (A. ✿)..... *Physique.*
A. JUILLET..... *Histoire naturelle.*
FARRÉ..... *Chimie et Pharmacie.*

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE MATERNEL

A MA GRAND'MÈRE MATERNELLE

Je vous unis dans une même pensée de tendresse et d'affection.

Jean VIDAL.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON ONCLE MATERNEL

A MA SŒUR ET A MON BEAU-FRÈRE

A MES FRÈRES

Faible témoignage de ma très grande affection.

Jean VIDAL.

A MON CHER MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le professeur Charles ASTRE

Hommage de ma gratitude et de mon affection.

Jean Vidal.

A Madame Paul PELISSE

et a Monsieur le pharmacien Paul PELISSE
Député de l'Hérault
Secrétaire de la Chambre des députés

Témoignage de mon affection et de ma reconnaissance.

Jean Vidal.

A Monsieur le Professeur IMBERT

A Monsieur le Professeur agrégé TARBOURIECH

A Monsieur J. VILLE

professeur a la Faculté de Médecine

A MES MAITRES

de l'Ecole supérieure de pharmacie

A MES MAITRES

de la Faculté des sciences

A MES AMIS

Respectueux hommage.

Jean Vidal.

PREFACE

C'est à M. J. Ville, Professeur de Chimie à la Faculté de Médecine, qu'est due l'idée première qui a présidé à la conception de ce travail. Je suis heureux de pouvoir lui offrir publiquement l'expression de mes remerciements et de ma reconnaissance.

Mais si j'ai pu mener à bonne fin la tâche que j'avais entreprise, si mes recherches n'ont pas été vaines, si j'ai pu résoudre avantageusement le problème qui m'était posé, c'est grâce au concours bienveillant et éclairé de mon Maître, M. le Professeur Charles Astre.

J'ai contracté envers lui une grande dette de reconnaissance : ce m'est un devoir, ce m'est surtout un doux plaisir de le remercier pour les conseils judicieux et les paroles encourageantes qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer, et sans lesquels je n'aurais pu faire aboutir mes efforts.

Que mon cher Maître veuille trouver ici l'assurance de ma profonde gratitude et de ma grande affection.

A mon premier Maître en pharmacie, M. le Pharmacien Paul Pelisse, j'adresse aussi le modeste tribut de mon affection et de ma reconnaissance. C'est dans son officine que j'ai

accompli mes années de stage ; durant tout le temps que j'ai vécu à ses côtés, il n'a cessé de me donner des conseils aussi pratiques que savants. A son contact, j'ai pu acquérir les principes de méthode et de précision qui constituent les meilleures garanties du succès.

Dès mon arrivée à l'Ecole, M. le Professeur Jadin voulut bien m'attacher à son laboratoire, où je restai jusqu'à ma nomination de préparateur de chimie. Auprès d'un tel Maître, toujours très dévoué, j'ai trouvé constamment le plus bienveillant accueil. Je n'oublierai pas quelle bonté fut la sienne.

Mes remerciements et ma plus affectueuse reconnaissance vont aussi à M. le professeur Fonzes-Diacon, auquel j'ai souvent eu recours pour les analyses agricoles que j'ai eu l'occasion d'effectuer. Ce n'est jamais en vain que je me suis adressé à lui, et il m'a toujours donné bienveillamment des indications éclairées et savantes dont j'ai tiré le plus grand profit.

M. le professeur Imbert a bien voulu faire partie de mon Jury. Je l'en remercie très vivement.

M. le professeur adjoint Astruc m'a toujours porté l'intérêt le plus manifeste. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je n'aurais garde d'oublier M. le professeur agrégé Tarbouriech, qui me témoigna toujours la plus précieuse sympathie et qui fut pour moi un Maître dévoué. Je suis heureux de lui témoigner ma sincère gratitude.

Que tous mes Maîtres de l'Ecole supérieure de pharmacie et de la Faculté des sciences veuillent bien accepter l'hommage de ma reconnaissance pour l'enseignement d'une si haute compétence dont j'ai bénéficié auprès d'eux.

Je dois remercier également M. Curie, professeur à la Faculté des sciences, et M. Mourgues, chargé de cours à la même Faculté, qui, si aimablement, mirent à ma disposition leur science pour la détermination du système cristallographique de quelques-uns de mes dérivés.

A tous ceux qui m'ont aidé ou encouragé, merci.

QUELQUES COMBINAISONS DE L'ANTIPYRINE

AVEC DES HALOGÉNURES MÉTALLOÏDIQUES ET MÉTALLIQUES

INTRODUCTION

En étudiant l'action de l'antipyrine sur quelques halogénures métalliques, différents auteurs ont pu obtenir des combinaisons bien définies.

MM. Hirsch (1) et Schuyten (2) ont préparé des dérivés halogénés mercuriques auxquels ils ont attribué la formule suivante : $[C^{11}H^{12}N^{2}O]\ HgR^{2}$ — R représentant l'élément halogéné monovalent. MM. Ville et Astre (3), en combinant l'antipyrine avec les chlorure, bromure et iodure mercuriques ont découvert des dérivés dans lesquels deux molécules d'antipyrine sont combinées à une molécule de sel mercurique avec une molécule d'acide correspondant.

Schuyten (4) a réussi également à préparer quelques dérivés halogénés du cadmium.

Ce même auteur (5) a obtenu avec le chlorure cuivrique et l'antipyrine, un corps répondant à la formule

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)^{2}\,CuCl^{2}$$

(1) *Ber. Chem. Ges.*, t. VI, p. 265. 1896.

(2) *Bulletin de l'Académie royale des Sciences de Belgique*, 3e série, t. XXXIII, p. 821.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXX, p. 837 et 1256. 1900.

(4) *Loc. cit.*, t. XXXII. p. 866. 1896.

(5) *Chem. Centr. Bl.* (2), p. 37. 1899.

Il a aussi étudié (1) le chloroferrure d'antipyrine découvert par Hasse (2) sous le nom de Ferropyrine et ayant pour formule $C^{11}H^{12}N^2O)^3$ $FeCl^3$. Ce double sel naît en mélangeant des solutions éthérées ou aqueuses d'antipyrine et de chlorure ferrique.

Le bromoferrure d'antipyrine et l'iodoferrure d'antipyrine n'ont pu être obtenus ni par double décomposition, ni par action directe des composants (3).

Knorr (4) a préparé une combinaison d'antipyrine et de chlorure de platine répondant à la formule suivante : $(C^{11}H^{12}N^2O)^2$ $PtCl^4$, $2HCl$.

Il m'a paru intéressant de voir si d'autres halogénures métalloïdiques et métalliques, et en particulier les halogénures d'étain et d'antimoine pouvaient former avec l'antipyrine des dérivés analogues.

J'ai été amené également à étudier l'action de l'antipyrine sur le chlorure ferreux pour voir si elle donnait, en se combinant avec ce corps, un dérivé analogue à celui découvert par Hasse, étudié par Schuyten et obtenu avec le chlorure ferrique.

(1) Schuyten., *loc. cit.*, p. 37, 1899.
(2) *Ph. Centr. Hall.*, t. XXXVI, p. 59.
(3) Actes du Congrès de médecine et de sciences naturelles tenu à Bruges le 29 septembre 1901.
(4) *Ann. chem.*, t. CCXCV, p. 31. 1896.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de dosage employées pour l'analyse des dérivés d'antipyrine étudiés dans cette publication

I. *Dosage des halogènes.* — Pour doser les halogènes, j'ai eu recours à la méthode par combustion avec de la chaux exempte d'halogènes. Le chlore, le brome ou l'iode, après leur transformation en sel de calcium, ont été précipités à l'état d'halogénure d'argent.

Dans la combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure ferreux, j'ai précipité directement le chlore à l'état de chlorure d'argent sans transformation préalable en sel de calcium.

II. *Dosage des métalloïdes et des métaux.* — 1° **Etain.** — La substance est dissoute à chaud dans l'acide chlorhydrique à 21° Baumé, étendu de son volume d'eau. On fait passer dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation totale de l'étain. Le sulfure d'étain est recueilli, lavé, desséché et calciné. Il se transforme ainsi en oxyde stannique que l'on pèse.

2° **Antimoine.** — Le corps à doser est dissous dans l'eau à la faveur d'acide tartrique. On précipite l'antimoine à l'état de sulfure. On recueille celui-ci, on le lave et on le dessèche. On place dans une capsule en porcelaine un poids déterminé de sulfure sec et on arrose celui-ci avec quelques gouttes d'acide nitrique ordinaire.

On chauffe quelques minutes, et après refroidissement on ajoute une quantité d'acide nitrique fumant, représentant huit à dix fois environ le poids du sulfure sur lequel on opère. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le résidu soit devenu blanc. On calcine ce résidu et on pèse l'oxyde antimonique ainsi obtenu.

3° **Fer.** — J'ai dosé le fer en le précipitant à l'état d'hydrate ferrique au moyen de l'ammoniaque, recueillant cet hydrate, le lavant et le calcinant pour le transformer en oxyde ferrique.

III. *Dosage de l'antipyrine.* — La méthode à laquelle j'ai eu recours pour doser l'antipyrine dans mes dérivés est la méthode de P. Lemaire (1). Cette méthode a été appliquée par MM. Astruc et Bouisson (2), au dosage de l'antipyrine dans la ferripyrine. On dissout le dérivé dans l'acide chlorhydrique étendu. On précipite le métalloïde ou le métal à l'état de sulfure. On filtre pour éliminer celui-ci et l'on concentre fortement le filtratum au bain-marie. On neutralise exactement le liquide en se servant de phtaléine du phénol comme réactif indicateur. On porte la solution à un volume de 50 cc., et on la mélange avec 100 cc. d'une solution vingtinormale d'acide picrique. On filtre pour séparer le picrate d'antipyrine ainsi formé et sur 100 cc. de filtratum, on dose l'acide picrique non combiné au moyen d'une solution N/20 de soude correspondant volume à volume à la solution N/20 d'acide picrique. Il est alors facile de déduire la quantité d'antipyrine contenue dans la prise d'essai, sachant que 1000 cc. de solution vingtinormale d'acide picrique correspondent à 9 gr. 4 d'antipyrine.

Pour doser l'antipyrine dans le dérivé obtenu en combinant cette base avec le chlorure ferreux, il suffit de précipiter

(1) *Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux*, p. 225. 1904.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 16 avril 1910.

le fer à l'état d'hydrate au moyen de l'ammoniaque, neutraliser le liquide avec de l'acide chlorhydrique en présence de phtaléine du phénol et continuer le dosage comme précédemment, après avoir séparé par filtration l'hydrate ferrique.

CHAPITRE II

Combinaisons obtenues avec l'antipyrine et les halogénures d'étain

L'antipyrine se combine avec les halogénures d'étain pour donner des dérivés stanniques, mais dont la composition est différente suivant que l'on met en présence de cette base le sel stanneux ou le sel stannique.

I. — Dérivés chlorés

1° *Combinaison d'antipyrine et de* **chlorure stannique** *obtenue avec le* **chlorure stanneux**.

$(C^{11}H^{12}N^2O)^4SnCl^4, 4HCl.$

Préparation. — *Premier procédé.* — On dissout, d'une part :

Sol. 1. — 10 grammes de chlorure stanneux dans 100 cc. d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique à 21° Baumé.

D'autre part :

Sol. 2. — 10 grammes d'antipyrine dans 100 cc. du même véhicule.

On place le vase contenant la solution 2 dans un récipient rempli d'eau froide, et l'on verse dans cette solution, goutte à goutte, et en agitant, la solution 1 placée dans une ampoule à décantation.

On constate, au début de l'opération, la formation d'un louche qui disparaît par l'agitation, et au bout de quelques instants, on voit se former un précipité blanc très abondant.

Deuxième procédé. — On chauffe jusqu'au voisinage de 100° la solution 1 et la solution 2, et on les mélange. Il ne se forme aucun précipité, mais le refroidissement du liquide provoque la formation de magnifiques cristaux.

Troisième procédé. — Dans une solution chlorhydrique d'antipyrine, on place quelques lames d'étain. Au bout de quelques jours, celles-ci se recouvrent de petits cristaux.

Le précipité ou les cristaux obtenus par ces divers procédés doivent être séparés des eaux mères. On les lave ensuite soigneusement avec une solution d'acide chlorhydrique à 30 %, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fournissent plus de précipité avec l'hydrogène sulfuré.

On ne peut dessécher ces cristaux à l'étuve, car vers 80° ils deviennent pâteux en s'altérant. Il faut donc les dessécher dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de potasse solide après essorage préalable à la trompe.

Composition des cristaux. — L'analyse de ces cristaux a fourni les résultats suivants :

Prises d'essai —	SnO^2 —	AgCl	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
0,9774	0,1256		
1,023	0,132		
0,4396		0,4344	
0,505		0,498	
0,4948			34
0,6668			45,9

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont :

	Trouvé —		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^4SnCl^4,4HCl$
Sn %	10,15	10,11	10,18
Cl %	24,43	24,40	24,52
$C^{11}H^{12}N^2O$ %	64,60	64,93	65,02

Propriétés. — Le dérivé ainsi obtenu se présente sous la forme de tablettes microscopiques blanches très allongées, appartenant au système clinorhombique. Je n'ai pu déterminer d'une façon précise son point de fusion, parce que le changement d'état de ce corps se produit d'une façon incertaine et irrégulière. Il subit en effet la fusion pâteuse : vers 80°, il prend une coloration brun rougeâtre et commence à entrer en fusion.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acétone. Il est soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, et à la suite d'une ébullition assez prolongée dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Il se dissout dans l'acide nitrique concentré en donnant une solution jaune. L'acide sulfurique concentré le dissout également, mais en provoquant un dégagement d'acide chlorhydrique.

Ce dérivé présente les caractères des sels stanniques, ce que l'on peut constater par la couleur de son sulfure, ainsi que par l'action de l'iodure de potassium ou de l'acide oxalique.

Cette transformation du sel stanneux en sel stannique m'a paru un fait remarquable, étant donné qu'elle a lieu dans un milieu qui paraît être essentiellement réducteur. Mais ce fait n'est pas isolé, et en étudiant l'action de l'antipyrine sur le chlorure ferreux, j'ai observé une transformation analogue. J'ai ainsi préparé un dérivé ferrique dont je m'occupe plus loin.

Le composé obtenu avec l'antipyrine et le chlorure stanneux présente donc les caractères des sels stanniques. C'est ainsi qu'en solution chlorhydrique il donne :

Avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune terne de sulfure stannique soluble dans les sulfures et polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité analogue au précédent et soluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Le chlorure mercurique provoque la formation d'un précipité blanc soluble à chaud.

Le trichlorure d'or donne un précipité jaune légèrement soluble à chaud, mais ne produit ni coloration rouge, ni précipité rouge, comme cela aurait lieu avec un sel stanneux.

Avec l'iodure de potassium ou avec l'acide oxalique, on n'a pas de précipité, ce qui montre également l'absence de sel stanneux.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc, très soluble dans un excès de réactif.

Le ferricyanure de potassium fournit un précipité verdâtre soluble dans un excès de réactif.

Si dans la solution chlorhydrique de ce corps on plonge quelques fragments de zinc, ceux-ci déplacent l'étain qui se rassemble sous forme d'une masse spongieuse.

Le composé, traité par l'acide sulfurique, dégage comme je l'ai déjà dit, de l'acide chlorhydrique, puis il y a dissolution, sans que le liquide noircisse.

En mélangeant le produit avec du bioxyde de manganèse pulvérisé, et en chauffant ce mélange après y avoir ajouté de l'acide sulfurique concentré, on obtient un dégagement de chlore que l'on reconnaît à son odeur et que l'on peut caractériser facilement par le réactif à l'aniline phéniquée (réactif de Denigès).

Les caractères de l'antipyrine sont mis en évidence par les réactions suivantes :

Le chlorure ferrique donne une coloration rouge intense.

Le nitrite de sodium, une coloration verte.

Le réactif de Mandelin, au sulfovanadate d'ammonium, une coloration verte.

Le réactif ioduro-bismuthique ou réactif de Draggendorff, un précipité rouge brique très abondant.

2° *Combinaison d'antipyrine et de chlorure stannique obtenue avec le chlorure stannique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\ SnCl^4\ 3HCl.$

Préparation. — On dissout :

D'une part : sol. 1. 10 grammes de chlorure stannique dans 100 cc. d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique à 21° Baumé.

D'autre part : sol. 2. 10 grammes d'antipyrine dans 100 cc. d'acide chlorhydrique de même concentration que ci-dessus.

On verse goutte à goutte, et en agitant, la solution 1 dans la solution 2 placée dans un récipient entouré d'eau froide.

On aperçoit au début de l'opération un léger louche qui disparaît par l'agitation et qui précède l'apparition d'un précipité blanc très abondant.

Ce précipité est recueilli et lavé avec de l'eau chlorhydrique à 30 % jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus les réactions des sels d'étain.

Ces cristaux s'altérant à une température relativement basse, j'ai été obligé, après les avoir essorés à la trompe, de les dessécher dans le vide en présence de potasse solide et d'acide sulfurique concentré.

Ces cristaux ont donné, à l'analyse, les résultats suivants :

Prises d'essai	SnO^2	AgCl	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés.
—	—	—	
0,907	0,1424		
1,112	0,1744		
0,3874		0,415	
0,412		0,4406	
0,5682			36,5
0,4791			30.8

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,SnCl^4,3HCl$.
Sn %.....	12,451	12,337	12,52
Cl %.....	26,50	26,45	26,62
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	60,36	60,50	60,42

Propriétés. — Ce dérivé cristallise sous la forme de tablettes microscopiques blanches, appartenant au système clinorhombique. Sa température de fusion n'a pu être exactement déterminée, étant donné que ce corps subit la fusion pâteuse et commence à fondre vers 90°.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acétone. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et à l'ébullition, dans l'acide chlorhydrique à 50 %. Il se dissout également dans l'acide nitrique concentré en donnant une solution jaune, et dans l'acide sulfurique concentré, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Ce composé présente tous les caractères des sels stanniques. Sa solution chlorhydrique donne en effet :

Avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune terne très soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune terne, très soluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc, très soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Avec le chlorure mercurique, pas de précipité.

Avec le trichlorure d'or, on obtient un précipité jaune.

Avec l'iodure de potassium, pas de précipité.

Avec l'acide oxalique, pas de précipité.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Avec le ferricyanure de potassium, pas de précipité.

Si l'on plonge dans la solution chlorhydrique une lame de zinc, il se forme au bout de peu de temps un dépôt spongieux d'étain.

Un mélange de ce corps et de bioxyde de manganèse chauffé avec de l'acide sulfurique concentré donne lieu à un dégagement de chlore.

On retrouve dans ce dérivé les divers caractères de l'antipyrine.

En traitant sa solution chlorhydrique par le chlorure ferrique on obtient une intense coloration rouge.

Avec le nitrite de sodium, il se forme une coloration verte.

Avec le réactif de Mandelin, on obtient également une coloration verte.

Avec le réactif de Draggendorff, il se produit un précipité rouge brique très abondant.

II. — Dérivés bromés

1° *Combinaison d'antipyrine et de* bromure stannique *obtenue avec le* bromure stanneux $(C^{11}H^{12}N^2O)^4SnBr^4,4HBr$.

Préparation. — On dissout, d'une part, 10 grammes d'antipyrine dans un mélange de 20 cc. d'acide bromhydrique à 21° Baumé et 40 cc. d'alcool à 95°.

Et d'autre part : 10 grammes de bromure stanneux dans 60 cc. du véhicule ci-dessus.

On verse goutte à goutte, et en agitant, la solution de bromure stanneux dans la solution d'antipyrine. On obtient ainsi un précipité blanc jaunâtre qui est lavé avec un mélange d'acide bromhydrique et d'alcool jusqu'à ce que le liquide de lavage ne présente plus les réactions des sels d'étain.

Les cristaux, après avoir été essorés à la trompe, sont desséchés dans le vide.

Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

Prises d'essai	SnO^2	AgBr	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,9842	0,095		
0,8659	0,0843		
0,3371		0,3335	
0,4158		0,4105	
0,5774			30,2
0,6391			33,5

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^4SnBr^4,4HBr$
	—		
Sn %.....	7,60	7,65	7,79
Br %.....	42,11	42,02	42,27
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	49,20	49,38	49,66

Propriétés. — Ce dérivé se présente sous la forme de cristaux microscopiques blanc jaunâtre, qui, vers 154°-155° commencent à subir la fusion pâteuse.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone et le sulfure de carbone. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique concentrés, et à la suite d'une ébullition assez prolongée, dans ces deux acides étendus. A chaud, l'acide sulfurique concentré les dissout en provoquant un dégagement d'acide bromhydrique. L'acide nitrique les dissout également en fournissant une solution jaune.

Comme le dérivé obtenu avec le chlorure stanneux, le dérivé que j'ai préparé à partir du bromure stanneux est un composé de nature stannique, ainsi que le montrent les réactions suivantes. Sa solution chlorhydrique donne, en effet :

Avec l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune terne soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune terne très soluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc, très soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Avec le chlorure mercurique, on n'obtient pas de précipité.

Avec le trichlorure d'or, il se forme un précipité jaune rougeâtre se dissolvant par la chaleur.

Avec l'iodure de potassium, on obtient une faible coloration jaune.

Avec l'acide oxalique, pas de précipité.

Avec le ferrocyanure de potassium, pas de précipité.

Avec le ferricyanure de potassium, pas de précipité.

Le zinc met en liberté l'étain qui se dépose en masse spongieuse.

En chauffant le produit sec avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient un dégagement d'acide bromhydrique, mêlé de vapeurs de brome.

Chauffé avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique concentré, ce dérivé fournit un dégagement de vapeurs de brome.

On provoque également un dégagement de vapeurs de brome si on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré et du bichromate de potassium.

Les caractères de l'antipyrine se retrouvent dans cette combinaison :

Avec le nitrite de sodium, on obtient une coloration verte.

Avec le chlorure ferrique, une coloration rouge.

Avec le réactif de Mandelin, une coloration verte.

Avec le réactif de Draggendorff, un abondant précipité rouge brique.

2° *Combinaison d'antipyrine et de bromure stannique obtenue avec le bromure stannique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,Sn\,Br^4\,3HBr.$

Préparation. — On dissout 10 grammes d'antipyrine dans un mélange de 20 cc. d'acide bromhydrique à 21° Baumé et 20 cc. d'eau, et dans cette solution on verse goutte à goutte, et en agitant continuellement, une solution obtenue en dissolvant 10 grammes de bromure stannique dans 40 cc. du véhicule ci-dessus. On obtient un précipité blanc très abondant qu'on lave avec un mélange d'acide bromhydrique et d'eau tant que les eaux de lavage précipitent par l'hydrogène sul-

furé. Les cristaux sont essorés à la trompe et desséchés dans le vide.

Les résultats que m'a donnés l'analyse de ce corps sont les suivants :

Prises d'essai	SnO^2	AgBr	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés.
—	—	—	
0,8232	0,0984		
0,9982	0,117		
0,4524		0,473	
0,5671		0,5953	
0,4899			23,5
0,5974			27

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont les suivants :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^3,SnBr^4,3HBr$.
Sn %.....	9,40	9,22	9,47
Br %.....	44,50	44,67	44,98
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	45,11	45,24	45,30

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme de cristaux microscopiques blanchâtres qui, vers 136°-137°, commencent à subir la fusion pâteuse.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et peu soluble dans l'acétone.

A chaud, il se dissout facilement dans les acide bromhydrique et chlorhydrique concentrés. Il se dissout aussi, mais après une ébullition assez prolongée, dans ces mêmes acides étendus de leur volume d'eau. A froid, l'acide sulfurique concentré le dissout en produisant un dégagement d'acide bromhydrique. Ce corps est insoluble dans l'acide nitrique concentré.

Il présente les caractères des sels stanniques et ceux de l'antipyrine.

Avec l'hydrogène sulfuré, il donne un précipité jaune terne, très soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune terne très soluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, il fournit un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec le chlorure mercurique, pas de précipité.

Avec le trichlorure d'or, il se forme un précipité rougeâtre se dissolvant sous l'influence de la chaleur.

Avec l'iodure de potassium, on obtient une faible coloration jaune.

Avec l'acide oxalique, pas de précipité.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif et dans l'acide chlorhydrique.

Avec le ferricyanure de potassium, pas de précipité.

Le zinc met en liberté l'étain.

Le produit, mélangé intimement avec du bioxyde de manganèse et chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, dégage des vapeurs de brome.

Si on le chauffe avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique concentré, on obtient également un dégagement de vapeurs de brome.

La solution chlorhydrique de ce dérivé fournit :

Avec le nitrite de sodium, une coloration verte.

Avec le chlorure ferrique, une coloration rouge.

Avec le réactif de Mandelin, une coloration verte.

Avec le réactif de Draggendorff, un précipité rouge brique très abondant.

III. Dérivés iodés

Je n'ai pu arriver à préparer les dérivés iodés d'étain et d'antipyrine en employant des procédés analogues à ceux auxquels j'ai eu recours dans l'obtention des dérivés chlorés et bromés.

En effet, en milieu acide iodhydrique, j'ai constaté la formation d'un liquide sirupeux que je n'ai pu faire cristalliser.

Ce n'est qu'en me servant de l'éther acétique comme véhicule qu'il m'a été possible d'obtenir ces deux dérivés iodés.

1° *Combinaison d'antipyrine et* d'iodure stannique *obtenue avec* l'iodure stanneux

$(C^{11}H^{12}N^2O)^4\,Sn\,I^4$.

Préparation. — Si dans la solution de 10 grammes d'antipyrine dans 50 cc. d'éther acétique, on verse goutte à goutte, et en agitant, une solution renfermant 10 grammes d'iodure stanneux pour 50 cc. cubes d'éther acétique, on obtient un précipité abondant de couleur chamois.

Ce précipité est lavé avec de l'éther acétique, jusqu'à entraînement complet de l'iodure stanneux ou de l'antipyrine non combinés. Il est ensuite essoré à la trompe et desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré.

En analysant ce précipité, j'ai obtenu les résultats suivants :

Prises d'essai	SnO^2	AgI	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,533	0,0573		
0,5828	0,0629		
0,4917		0,344	
0,415		0,2825	
0,6392			37
0,5871			32

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^4SnI^4$
Sn %.....	8,47	8,50	8,56
I %.....	36,71	36,80	36,86
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	54,45	54,51	54.58

Propriétés. — Cette combinaison cristallise en prismes clinorhombiques de couleur chamois. Je n'ai pu déterminer d'une façon exacte sa température de fusion, car vers 180°-181° ce corps commence à subir la fusion pâteuse.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acétone. L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique concentrés agissant sur ce corps mettent de l'iode en liberté. L'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau le dissout après une ébullition de quelques minutes.

La solution chlorhydrique de ce dérivé donne les réactions suivantes qui permettent de reconnaître sa nature stannique :

Avec l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité jaune terne soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune terne. soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec le chlorure mercurique, un précipité blanc très soluble à chaud ainsi que dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, on observe la formation d'un précipité brun qui prend peu à peu une coloration jaune. Ce

précipité est très soluble à chaud, mais il reprécipite par refroidissement de la solution.

Avec l'iodure de potassium, il ne se forme pas de précipité.

Il en est de même avec l'acide oxalique et avec le ferrocyanure de potassium.

Avec le ferricyanure de potassium, on obtient un précipité brun, dû à la mise en liberté d'iode, que l'on caractérise très bien en le dissolvant dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Avec le zinc, il se produit un dépôt spongieux d'étain.

Avec l'eau de chlore, il y a déplacement d'iode.

Avec le chlorure ferrique, coloration rouge, concomitante avec la formation d'un précipité brun d'iode que l'on peut séparer par le sulfure de carbone.

Avec le réactif de Mandelin, il y a mise en liberté d'iode, et bien que j'aie dissous celui-ci dans le sulfure de carbone, je n'ai pu obtenir la coloration verte qui caractérise l'antipyrine quand on la traite par ce réactif.

Le nitrite de sodium met également l'iode en liberté, mais si l'on dissout ce métalloïde dans le sulfure de carbone, on peut très bien observer la coloration verte due à l'action du nitrite de sodium sur l'antipyrine.

Le réactif de Draggendorff, ajouté à la solution chlorhydrique du dérivé provoque la formation d'un précipité rouge brique très abondant.

2° *Combinaison d'antipyrine et d'iodure stannique obtenue avec l'iodure stannique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,Sn\,I^4$.

Préparation.— Dissoudre 10 grammes d'iodure stannique dans 50 cc. d'éther acétique et verser cette solution goutte à goutte, et en agitant, dans 50 cc. d'éther acétique, tenant en

dissolution 10 grammes d'antipyrine. Il se produit un précipité marron très abondant qu'on lave avec de l'éther acétique jusqu'à disparition totale du sel d'étain en excès. Ce précipité est ensuite desséché dans le vide après essorage préalable à la trompe.

L'analyse de ce précipité m'a donné les résultats suivants :

Prises d'essai	SnO^2	Ag I.	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés.
—	—	—	
0,522	0,0648		
0,6858	0,0857		
0,369		0,29	
0,3926		0,3096	
0,4813			24,2
0,5792			29,1

Les résultats calculés pour 100 grammes de produit sont les suivants :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^3SnI^4$.
	—		
Sn %.....	9,78	9,84	9,91
I %.....	42,58	42,63	42,69
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	47,21	47,30	47,40

Propriétés. — Le dérivé obtenu par combinaison de l'antipyrine et de l'iodure stannique se présente sous la forme de cristaux microscopiques de couleur marron appartenant au système clinorhombique.

Les cristaux subissent la fusion pâteuse, et c'est vers 169°-170° qu'ils commencent à entrer en fusion.

Ils sont insolubles dans l'eau, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'acétone, et très peu solubles à chaud dans l'alcool absolu.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique concentrés réagissent sur ce corps en mettant l'iode en liberté.

En faisant bouillir ce dérivé avec de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau, on obtient une solution qui présente les caractères analytiques suivants :

Avec l'hydrogène sulfuré, elle donne un précipité jaune terne soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune terne soluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec le chlorure mercurique, un précipité blanc très soluble dans un excès de réactif, ainsi que sous l'influence de la chaleur.

Avec le trichlorure d'or, il se forme un précipité brun qui devient jaune au bout de peu de temps. Ce précipité est très soluble à chaud et se reprécipite par refroidissement du liquide.

Avec l'iodure de potassium et avec l'acide oxalique, il ne se produit pas de précipités.

Avec le ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité blanc, très soluble dans un excès de réactif, ainsi que dans l'acide chlorhydrique.

Avec le ferricyanure de potassium, il y a mise en liberté d'iode.

Le zinc déplace l'étain, qui se rassemble sous forme de masse spongieuse.

L'eau de chlore déplace l'iode.

On retrouve dans ce dérivé certains caractères de l'antipyrine :

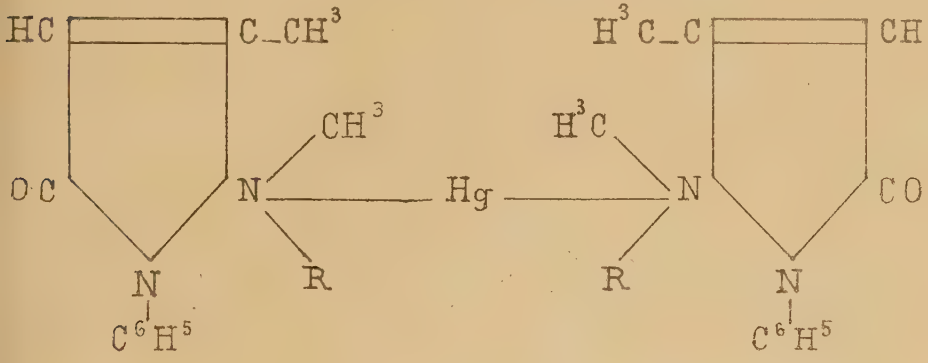
Avec le chlorure ferrique, on obtient une coloration rouge, en même temps que l'iode déplacé se dépose au fond du tube.

Le nitrite de sodium met l'iode en liberté, mais si l'on dissout celui-ci dans du sulfure de carbone, on aperçoit nettement la coloration verte caractéristique.

Avec le réactif de Mandelin, il y a également mise en liberté d'iode ; mais malgré que l'on dissolve celui-ci dans le sulfure de carbone, il n'est pas possible de voir la coloration verte produite par ce réactif, en présence de l'antipyrine.

Avec le réactif de Draggendorff, il se forme un précipité rouge brique très abondant.

Les dérivés que j'ai obtenus en combinant l'antipyrine avec les halogénures stanneux paraissent rentrer dans la classe générale des dérivés d'antipyrine et de mercure, de cuivre et de cadmium que j'ai indiqués dans l'Introduction.



MM. Ville et Astre (1) ont attribué aux dérivés halogénés mercuriques qu'ils ont découverts la formule générale ci-dessus, dans laquelle R représente l'élément halogéné monovalent.

C'est une formule analogue que Schuyten (2) avait donnée

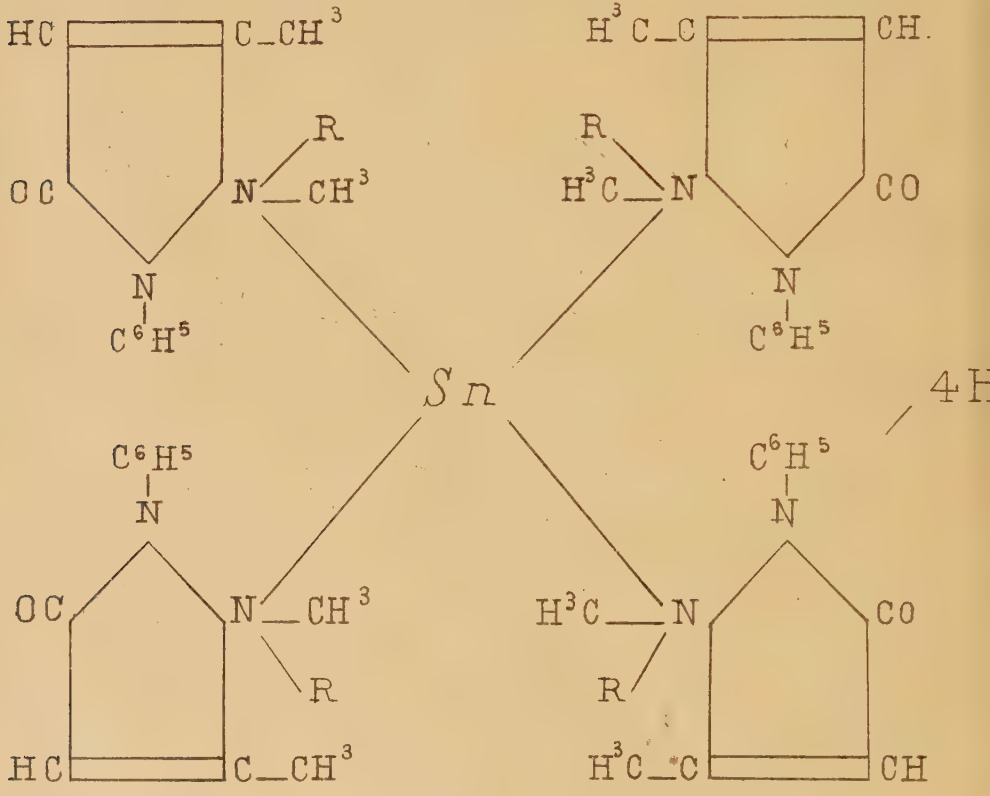
(1) *C. R. A.* t. CXXX, p. 827. 1900.

(2) *Bulletin de l'Académie royale des Sciences de Belgique*, t. XXXII, p. 866. 1896.

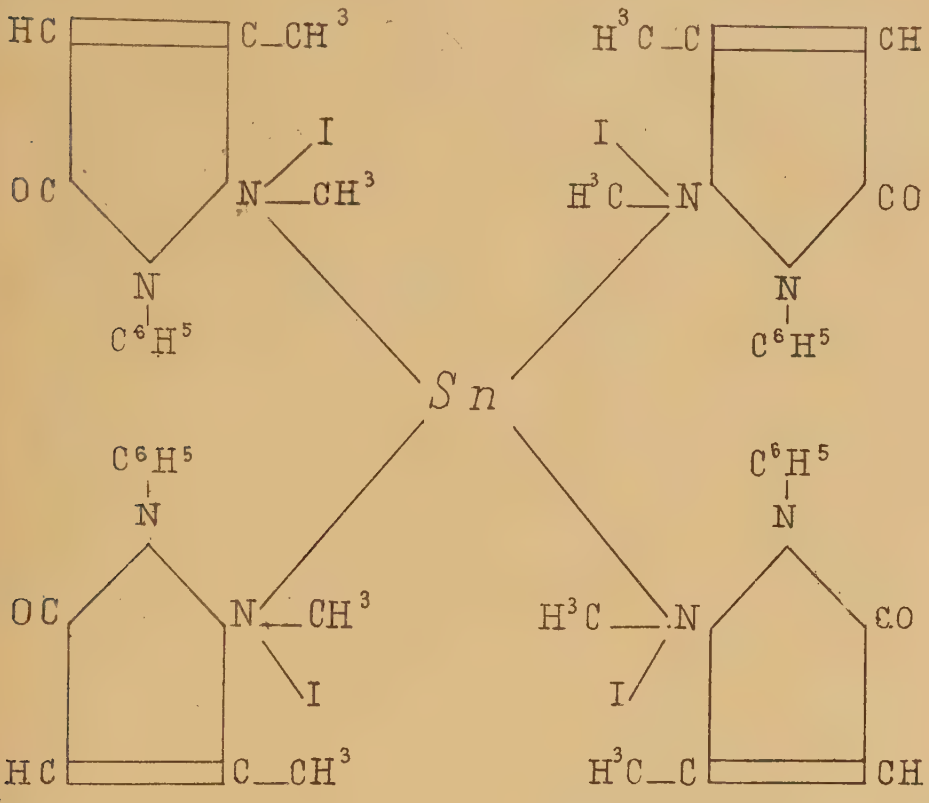
aux dérivés obtenus par combinaison de l'antipyrine avec les halogénures de cadmium.

Dans les dérivés que j'ai préparés avec l'antipyrine et les chlorure, bromure et iodure stanneux, on peut admettre que l'étain, qui primitivement était bivalent (Sn ″), est devenu tétravalent (Sn ‴), et que les quatre molécules d'antipyrine sont venues se souder à l'étain par leur azote méthylé dont la trivalence s'est transformée en pentavalence. La cinquième atomicité vacante de l'azote méthylé est saturée par l'élément halogéné du sel stannique.

Pour le dérivé obtenu avec l'antipyrine et le chlorure stanneux, de même que pour le dérivé obtenu avec l'antipyrine et le bromure stanneux, on peut admettre la formule générale suivante, dans laquelle R représente le chlore ou le brome :



Le dérivé obtenu avec l'antipyrine et l'iodure stanneux répondra à la formule suivante :



Les combinaisons obtenues avec l'antipyrine et les halogénures stanniques ne rentrent pas dans le groupe des composés que je viens d'indiquer : ce sont de simples combinaisons moléculaires.

CHAPITRE III

Combinaison d'antipyrine et de chlorure ferrique obtenue avec le chlorure ferreux

$(C^{11}H^{12}N^2O)^9\,Fe\,Cl^3\,9HCl.$

La transformation d'un sel stanneux en sel stannique sous l'influence de l'antipyrine m'ayant paru un fait extraordinaire, j'ai voulu me rendre compte si je ne pourrais obtenir une transformation analogue en traitant du chlorure ferreux en solution fortement chlorhydrique par un fort excès d'antipyrine.

J'ai pu ainsi observer que le sel ferreux se transformait en sel ferrique au bout de quelques jours, et j'ai obtenu un corps dont je vais indiquer la préparation et les propriétés.

Préparation. — A 10 cc. d'une solution obtenue en dissolvant des pointes de Paris dans de l'acide chlorhydrique à 21° Baumé et renfermant 476 gr. 25 de chlorure ferreux par litre, on ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 20 grammes d'antipyrine.

Après quatre jours de contact, on évapore la solution au bain-marie. Il reste dans la capsule un liquide sirupeux verdâtre qui doit être lavé à plusieurs reprises avec de l'éther à 66°, puis placé dans le vide sur des plaques poreuses, en présence de potasse solide. On obtient ainsi de petits cristaux jaune verdâtre.

Dans la préparation de ce corps, aussitôt après la dissolution de l'antipyrine, j'ai constaté que le liquide fournissait avec le ferricyanure de potassium un abondant précipité bleu caractéristique des sels ferreux. De même, le liquide, traité par l'ammoniaque, en présence d'un fort excès de chlorure d'ammonium, donnait un précipité qui se dissolvait presque entièrement dans un excès de réactif. Le liquide obtenu après filtration fournissait avec le ferricyanure de potassium un abondant précipité bleu.

Après quatre jours de contact, le ferricyanure de potassium mis en présence de la solution chlorhydrique du composé n'a donné qu'une coloration verte. Cette même solution, traitée par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium en fort excès, a fourni un précipité brun rougeâtre insoluble dans un excès de réactif. Après avoir séparé le précipité par filtration, j'ai pu constater que le ferricyanure de potassium ne produisait avec le filtratum qu'une coloration verte.

Le liquide ne renfermait donc plus de sel ferreux, mais il donnait avec le sulfocyanate de potassium la coloration rouge sang caractéristique des sels ferriques, et présentait tous les caractères de ces derniers sels. C'est ainsi que l'hydrate ferrique était totalement précipité par l'ammoniaque, à tel point que le liquide filtré ne donnait pas les caractères des sels ferriques.

Je dois faire observer que la solution de chlorure ferreux et d'antipyrine, primitivement verdâtre, a pris peu à peu une coloration rouge groseille, bien qu'elle fût placée dans un flacon complètement plein et bouché à l'émeri.

On pourrait m'objecter que la transformation du sel ferreux en sel ferrique s'est produite sous l'influence de l'oxygène entraîné par l'antipyrine ; mais s'il en était ainsi, l'oxygène aurait agi presque instantanément, et il n'aurait pas fallu un contact de quatre jours pour que la transformation fût complète.

D'ailleurs, en faisant bouillir de l'antipyrine avec une faible quantité d'eau et ajoutant la solution chlorhydrique de chlorure ferreux, le tout étant placé dans un flacon bouché à l'émeri et complètement plein, on observe, au bout de peu de temps, le changement de coloration du liquide.

Après quelques heures de contact, la coloration jaune verdâtre fait place à une coloration rouge groseille, ce qui indique bien que la transformation du sel ferreux en sel ferrique s'est opérée.

On ne peut d'ailleurs, après un contact de quatre jours, caractériser une trace de sel ferreux dans cette solution.

On peut facilement montrer que, sous l'influence des réducteurs, le sel ferrique dont il vient d'être parlé se transforme en sel ferreux.

La solution du sel ferrique, traitée soit par le nitrite de sodium, soit par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide acétique, soit par l'anhydride sulfureux, présente en effet tous les caractères des sels ferreux.

Je n'ai pu cependant réduire le sel ferrique en me servant de l'hydrogène naissant obtenu par l'action du zinc sur l'acide acétique.

La transformation du sel ferreux en sel ferrique étant complètement opérée, j'ai réparti le liquide dans deux cristallisoirs que j'ai placés, l'un sur un bain-marie bouillant, et l'autre dans le vide, en présence de potasse solide.

J'ai remarqué, au bout de quelques heures, que la coloration rouge groseille du liquide placé sur le bain-marie s'atténuait petit à petit et qu'elle faisait place à une coloration jaune rougeâtre, qui à son tour ne tardait pas à se transformer en une coloration jaune verdâtre.

La concentration de la liqueur fait donc disparaître la teinte rouge groseille et amène la production d'une coloration jaune verdâtre.

En effet, une goutte de liquide jaune verdâtre étendue de quelques gouttes d'eau reprend instantanément une coloration rouge groseille.

J'ai observé un fait analogue, mais se produisant beaucoup plus lentement, avec le liquide soumis à l'évaporation dans le vide. Cette solution, au bout de trois jours, était devenue, elle aussi, jaune verdâtre.

L'analyse des cristaux obtenus en combinant l'antipyrine avec le chlorure ferreux m'a donné les résultats suivants :

Prises d'essai	Fe^2O^3	AgCl	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
1,091	0,0392		
1,1202	0,0403		
0,3305		0,2615	
0,3084		0,2449	
0,8791			72,8
0,762			63,3

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont les suivants :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^3FeCl^3,3HCl$
	—		
Fe %.....	2,513	2,513	2,56
Cl %.....	19,58	19,65	19,51
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	77,85	78,16	77,50

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux, de couleur jaune verdâtre, commençant à fondre vers 121°-122°, en subissant la fusion pâteuse. Il est très soluble dans l'eau, avec laquelle il donne une solution rouge groseille. Si, dans la solution aqueuse, on ajoute un acide concentré, la coloration rouge disparaît et l'on obtient un liquide jaune verdâtre.

Si à la solution de ce corps dans l'eau on ajoute une solution

décinormale de soude, jusqu'à neutralisation exacte, la coloration rouge disparaît et l'on obtient une solution jaune verdâtre. Si l'on ajoute de la soude en excès, il se forme un précipité d'hydrate, mais si l'on redissout ce précipité dans de l'acide chlorhydrique concentré, la coloration rouge groseille réapparaît.

Ce composé est soluble dans l'alcool, peu soluble dans le sulfure de carbone, l'acétone et le chloroforme, presque insoluble dans l'éther et dans le benzène.

Il se dissout dans les acides chlorhydrique et nitrique concentrés. L'acide sulfurique ajouté sur le produit sec le dissout en mettant de l'acide chlorhydrique en liberté.

La solution aqueuse de ce corps présente les caractères des sels ferriques.

C'est ainsi qu'elle donne :

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité noir.

Avec la potasse, la soude ou l'ammoniaque, un précipité brun rouge insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité rouge brun, insoluble dans un excès de réactif.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité bleu soluble dans un excès de réactif et dans l'acide oxalique.

Avec le ferricyanure de potassium, on n'obtient pas de précipité, mais la solution prend une coloration verdâtre.

Avec le sulfocyanate de potassium en solution acide, il se produit une coloration rouge sang soluble dans l'éther.

Avec le phosphate de soude, la coloration rouge groseille de la solution du composé disparaît d'abord ; il se forme ensuite un léger précipité blanc.

Avec le chlorure d'or, il se produit un précipité jaune se dissolvant très facilement sous l'action de la chaleur.

Si à la solution aqueuse du dérivé on ajoute un réducteur et qu'on laisse quelques instants en contact, le ferricyanure de potassium produit alors un précipité bleu.

En mélangeant le produit avec du bioxyde de manganèse et en chauffant ce mélange avec de l'acide sulfurique concentré, il se produit un dégagement de chlore que l'on peut très bien caractériser par le réactif de Denigès à l'aniline phéniquée.

On reconnaît la présence de l'antipyrine dans ce dérivé par le réactif de Draggendorff qui donne un abondant précipité rouge brique, ainsi que par le réactif de Mandelin et le nitrite de sodium, qui font disparaître la coloration rouge groseille de la solution aqueuse et produisent une coloration verte.

Le composé que j'ai obtenu en partant du chlorure ferreux est nettement différent du dérivé ferrique découvert par Hasse et étudié par Schuyten.

La ferripyrine (1) répond en effet à la formule suivante $(C^{11}H^{12}N^2O)^3FeCl^3$. C'est une poudre rouge orangée qui fond vers 220°-225°. Elle est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et le benzène et presque insoluble dans l'éther. Comme le dérivé que j'ai obtenu, elle donne avec les alcalis un précipité d'hydrate ferrique et présente les caractères des sels ferriques et de l'antipyrine.

Les acides font disparaître la coloration rouge qu'elle communique à l'eau en se dissolvant dans ce véhicule, mais la concentration de la solution aqueuse ne fait pas disparaître cette coloration rouge. Elle ne fait que l'atténuer légèrement.

(1) *Pharmaceutische Zeitung*, t. XL, 1895, p. 282.

CHAPITRE IV

Combinaisons de l'antipyrine avec les halogénures d'antimoine

L'antipyrine se combine avec les halogénures d'antimoine en fournissant des dérivés dont la nature est la même que celle de l'halogénure antimonieux ou antimonique que l'on a mis en présence de la base.

I. Dérivés chlorés

1° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure antimonieux*

$(C^{11}H^{12}N^2O)\,SbCl^3,HCl.$

Préparation. — Dissoudre, d'une part (sol. 1), 10 grammes de trichlorure d'antimoine dans 50 cc. d'acide chlorhydrique à 21° Baumé et 50 cc. d'eau.

D'autre part (sol. 2), 10 grammes d'antipyrine dans 100 cc. d'acide chlorhydrique de même concentration que ci-dessus.

Verser goutte à goutte, en agitant avec une baguette en verre, la solution 1 dans la solution 2. Il se forme au début un louche léger qui disparaît aussitôt par agitation. Puis, on voit apparaître de petits cristaux, et si l'on abandonne le liquide au repos, il se produit au bout de peu de temps une cristallisation spontanée. De magnifiques aiguilles se forment et se déposent au fond du vase.

Les cristaux sont lavés avec de l'eau chlorhydrique à 30 % jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ne produise plus de précipité dans les eaux de lavage.

Ces cristaux s'altérant à une température inférieure à 100°, il est nécessaire, après les avoir essorés à la trompe, de les dessécher dans le vide, en présence de potasse solide et d'acide sulfurique concentré.

Les résultats fournis par l'analyse de ces cristaux sont les suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	AgCl	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,6802	0,1828		
0,8428	0,2235		
0,392		0,496	
0,5372		0,678	
0,6802			17,4
0,8428			23,6

Résultats qui, rapportés à 100 grammes de produit, ont donné :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)_2SbCl^3,HCl$
Sb %	26,85	26,64	26,60
Cl %	31,36	31,27	31,48
$C^{11}H^{12}N^2O$ %	41,50	41,39	41,68

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme de fines aiguilles blanches. Son point de fusion n'a pu être déterminé d'une façon précise, car il subit la fusion pâteuse. Il commence à fondre vers 98°-99°. Il est très soluble dans l'acétone et insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il se dissout très facilement dans les solutions d'acide tartrique et à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se dissout également dans l'acide sulfurique

concentré, avec dégagement d'acide chlorhydrique, sans que la solution brunisse. Avec l'acide nitrique concentré, il donne une solution qui est d'abord jaune et qui devient rouge au bout de peu de temps.

Les caractères analytiques de ce composé sont les suivants :

Avec l'hydrogène sulfuré, il donne un précipité rouge orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité rouge orangé soluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif et dans l'acide tartrique.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, un précipité jaune qui se redissout par la chaleur.

Avec l'iodure de potassium, un précipité jaune soluble dans un grand excès de réactif.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc.

Avec le ferricyanure de potassium, pas de précipité.

En chauffant la solution du dérivé avec de l'hyposulfite de sodium, on obtient un précipité rouge très abondant.

Le zinc déplace l'antimoine de sa combinaison. Celui-ci se dépose au fond du vase sous forme d'une poudre noire.

Le composé, traité à chaud par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique concentré, dégage du chlore, que la réaction à l'aniline phéniquée permet de très bien caractériser.

On retrouve dans ce corps tous les caractères de l'antipyrine.

Avec le chlorure ferrique, on obtient une coloration rouge.

Avec le nitrite de sodium, une coloration verte.

Avec le réactif de Mandelin, une coloration verte.

Avec le réactif ioduro-bismuthique de Draggendorff, un précipité rouge brique très abondant.

2° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure antimonique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^2\ SbCl^5, HCl.$

Préparation. — On dissout 10 grammes de pentachlorure d'antimoine dans un mélange de 20 cc. d'alcool à 95°, 10 cc. d'acide chlorhydrique à 21° Baumé et 10 cc. d'eau, et l'on verse cette solution goutte à goutte, et en agitant, dans une solution obtenue en dissolvant 10 grammes d'antipyrine dans 40 cc. du véhicule ci-dessus.

On remarque, au début de l'opération, la formation d'un louche qui disparaît aussitôt formé et auquel succède un abondant précipité jaune. Ce précipité est lavé avec le mélange d'alcool, d'acide chlorhydrique et d'eau, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne présente plus les réactions de l'antimoine.

On essore ce précipité à la trompe et on le dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique concentré et de potasse solide.

L'analyse de ce précipité a donné les résultats suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	AgCl	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,7446	0,1581		
0,7748	0,1634		
0,424		0,5127	
0,3486		0,4205	
0,7446			41,7
0,7748			43,5

Les résultats évalués pour 100 grammes de produit sont :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)^2SbCl^5,HCl$
Sb %	16,7	16,65	16,89
Cl %	29,92	29,84	30
$C^{44}H^{12}N^2O$ %	52,67	52,86	52,95

Propriétés. — Cette combinaison offre l'aspect de cristaux microscopiques jaunes. Comme la combinaison obtenue avec le chlorure antimonieux, elle subit la fusion pâteuse, et il n'a pas été possible de déterminer d'une façon précise sa température de fusion. C'est vers 104°-105° que ce corps commence à fondre.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il est très soluble dans l'acétone, avec laquelle il donne une solution verte. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré après une ébullition prolongée. Il se dissout également dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide chlorhydrique et à chaud dans l'acide nitrique concentré, en donnant une solution jaune rougeâtre. Il se dissout très bien en présence d'acide tartrique.

Ce corps fournit les caractères analytiques suivants :

Avec l'hydrogène sulfuré, il donne un précipité jaune orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune orangé soluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, un précipité jaune soluble à chaud.

Avec l'iodure de potassium, il se forme un précipité jaune rougeâtre. Si l'on ajoute un excès de réactif, une partie du précipité se redissout et il reste un dépôt d'iode que l'on peut très bien caractériser par dissolution dans le sulfure de carbone.

Avec l'hyposulfite de sodium, il se produit un précipité rouge à la suite d'une courte ébullition.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc.

Avec le ferricyanure de potassium, il ne se forme pas de précipité.

Avec le zinc, on obtient au bout de peu de temps un dépôt noirâtre d'antimoine.

En chauffant le produit sec avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique concentré, il se produit un dégagement de chlore.

L'antipyrine est caractérisée dans ce dérivé par les réactions suivantes :

Le réactif de Mandelin donne une coloration verte.

Le réactif de Draggendorff, un précipité rouge brique.

Le chlorure ferrique, une coloration rouge.

Le nitrite de sodium, une coloration verte.

II. Dérivés bromés

La combinaison de l'antipyrine avec les bromures d'antimoine n'a pu être effectuée en présence d'acide bromhydrique. Si l'on opère en présence de cet acide, il se produit un corps pâteux qu'il est impossible de faire cristalliser. Ce n'est qu'en mélangeant les solutions d'antipyrine et de bromure d'antimoine dans des véhicules neutres tels que l'éther acétique et le chloroforme que j'ai pu obtenir les dérivés bromés.

1° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure antimonieux*

$(C^{11}H^{12}N^2O)SbBr^3$

Préparation. — Si dans une solution renfermant 10 grammes d'antipyrine pour 50 cc. d'éther acétique, on verse goutte à goutte, et en agitant, une solution obtenue en dissolvant 10 grammes de tribromure d'antimoine dans 50 cc. d'éther acétique, on obtient un abondant précipité jaune. Ce précipité est recueilli et lavé avec de l'éther acétique, jusqu'à ce que le tribromure d'antimoine ou l'antipyrine en excès aient été éliminés. On le dessèche ensuite dans le vide après l'avoir essoré à la trompe.

L'analyse de ce précipité m'a donné les résultats suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	AgBr	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,8761	0,242		
0,8423	0,232		
0,3529		0,362	
0,4181		0,4288	
0,8761			31,8
0,8423			30,6

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)SbBr^3$
	—		
Sb %.....	21,82	21,75	21,90
Br %.....	43,66	43,71	43,80
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	34,22	34,16	34,30

Propriétés. — Ce corps se présente sous la forme de cristaux microscopiques jaunes qui commencent à subir la fusion pâteuse vers 75°-76°.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et très peu soluble dans l'acétone. Il se dissout très bien à chaud dans une solution d'acide tartrique. Si on le traite par l'acide sulfurique concentré, il se dissout, en même temps que se dégagent des vapeurs blanches dans lesquelles on peut caractériser l'acide bromhydrique, après les avoir dissoutes dans l'eau.

Il se dissout également dans l'acide nitrique concentré en donnant une solution jaune, ainsi que dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique concentrés. La solution chlorhydrique de ce composé présente les caractères des sels antimonieux.

Elle donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité rouge orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité rouge orangé soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque fournit un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Le trichlorure d'or ajouté dans la solution chlorhydrique de ce composé provoque la formation d'un précipité jaune, qui prend une coloration marron sous l'influence de la chaleur et qui finit par se redissoudre, si l'on continue à chauffer.

L'hyposulfite de sodium chauffé avec la solution chlorhydrique ci-dessus donne un abondant précipité rouge.

Avec le ferrocyanure de potassium, il se forme un précipité blanc très soluble dans un excès de réactif. Si l'on abandonne le liquide au repos, un abondant précipité réapparaît au bout de quelques heures.

Avec l'iodure de potassium, on obtient un précipité jaune soluble dans un excès de réactif.

Une lame de zinc plongée dans la solution chlorhydrique du corps met en liberté l'antimoine, qui vient se rassembler au fond du vase sous forme d'une poudre noire.

Si l'on chauffe le produit avec de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir mélangé au préalable avec du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potassium, on obtient un dégagement de vapeurs de brome.

On peut reconnaître la présence de l'antipyrine dans ce dérivé par le nitrite de sodium, qui, ajouté à la solution chlorhydrique, donne une coloration verte, ainsi que par les réactions suivantes :

Le chlorure ferrique donne une coloration rouge sang.

Le réactif de Mandelin, une coloration verte.

Le réactif de Draggendorff produit un abondant précipité rouge brique.

2° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure antimonique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^2SbBr^5$.

Préparation. — On dissout :

D'une part, solution 1 : 10 grammes de pentabromure d'antimoine dans 30 cc. de chloroforme.

D'autre part, solution 2 : 10 grammes d'antipyrine dans 30 cc. de chloroforme.

On verse goutte à goutte, et en agitant, la solution 2 dans la solution 1. On observe, au début de l'opération, la formation d'un léger précipité rouge foncé qui devient jaune clair presque immédiatement, puis blanc, et qui se redissout lorsque l'on a versé entièrement la solution 2.

L'addition dans ce liquide de 50 cc. d'alcool à 95° provoque

la formation d'un précipité blanc que l'on sépare des eaux mères et qu'on lave avec de l'alcool à 95° jusqu'à ce que celui-ci ait entraîné totalement l'antipyrine ou le sel d'antimoine en excès. On essore ensuite le précipité à la trompe et on le dessèche dans le vide.

J'ai obtenu en analysant ce corps les résultats suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	Ag Br.	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés.
—	—	—	
0,8132	0,1354		
0,8976	0,1507		
0,4291		0,4486	
0,534		0,5589	
0,8132			36,2
0,8976			39,8

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{14}H^{12}N^2O)^2\,Sb\,Br^5$.
	—		
Sb %	13,15	13,26	13,39
Br %	44,49	44,54	44,65
$C^{11}H^{12}N^2O$ %	41,85	41,71	41,96

Propriétés. — Ce dérivé s'obtient sous forme de cristaux microscopiques blancs dont je n'ai pu déterminer exactement la température de fusion, car vers 144°-145° ils commencent à subir la fusion pâteuse.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone et le sulfure de carbone. Il se dissout très facilement dans l'eau en présence d'acide tartrique. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique concentrés, dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide bromhydrique. L'acide nitrique concentré le dissout à chaud en fournissant une solution jaune.

La solution chlorhydrique de ce corps présente à peu près

tous les caractères des sels d'antimoine au maximum. C'est ainsi qu'avec l'hydrogène sulfuré elle donne un précipité jaune orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune orangé soluble dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc très soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, on obtient un précipité marron très soluble à chaud, mais reprécipitant par refroidissement.

Avec l'iodure de potassium, il ne se produit rien.

Avec l'hyposulfite de sodium, et à chaud, un précipité rouge très abondant.

Avec le ferrocyanure de potassium, rien.

Une lame de zinc plongée dans la solution chlorhydrique du composé met l'antimoine en liberté.

Les caractères de l'antipyrine sont mis en évidence par les réactions suivantes :

Le nitrite de sodium fournit une coloration verte.

Le chlorure ferrique, une coloration rouge.

Le réactif de Mandelin, une coloration verte.

Le réactif de Draggendorff, un abondant précipité rouge brique.

III. Dérivés iodés

En essayant de combiner l'antipyrine avec les iodures d'antimoine en présence d'acide iodhydrique, j'ai obtenu des produits pâteux que je n'ai pu faire cristalliser. Aussi pour réa-

liser la combinaison de l'antipyrine avec l'iodure antimonieux ai-je eu recours à l'éther acétique.

Quant au dérivé formé par l'antipyrine et l'iodure antimonique, je n'ai pu l'obtenir qu'en dissolvant les éléments dans le toluène, car en opérant en présence de l'éther acétique, il se formait un produit pâteux analogue à celui fourni par la solution aqueuse d'acide iodhydrique.

1° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure antimonieux*

$(C^{11}H^{12}N^2O)SbI^3$

Préparation. — Ce composé s'obtient en versant goutte à goutte, et en agitant, une solution renfermant 10 grammes de triiodure d'antimoine dissous dans 50 cc. d'éther acétique dans une solution d'antipyrine obtenue en dissolvant 10 grammes d'antipyrine dans 50 cc. d'éther acétique.

Il se forme un précipité jaune orangé qu'on lave avec de l'éther acétique jusqu'à ce que le liquide de lavage ne laisse plus de résidu précipitable par l'hydrogène sulfuré. On essore ce précipité à la trompe et on le dessèche dans le vide.

Ce précipité a donné à l'analyse les résultats suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	AgI	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,7781	0,1708		
0,6952	0,153		
0,3479		0,3551	
0,3685		0,3766	
0,7781			22,5
0,6952			20

Résultats exprimés pour 100 grammes de produit :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{11}H^{12}N^2O)\,SbI^3$.
Sb %.....	17,34	17,39	17,42
I %.....	55,16	55,23	55,29
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	27,20	27,18	27,29

Propriétés. — Le dérivé résultant de la combinaison de l'antipyrine avec l'iodure antimonieux offre l'aspect de cristaux microscopiques de couleur jaune orangé. Ces cristaux subissent la fusion pâteuse et commencent à fondre vers 94°-95°.

Ce corps est insoluble dans l'eau, l'éther et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'acétone, très soluble dans les solutions aqueuses d'acide tartrique. Il est insoluble dans les acides minéraux concentrés qui, à la température ordinaire, le décomposent en mettant l'iode en liberté.

Ce dérivé présente les caractères analytiques suivants :

Il donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité rouge orangé soluble dans les polysulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité rouge orangé soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, un précipité marron très soluble à chaud.

Avec l'iodure de potassium, pas de précipité.

Avec l'hyposulfite de sodium, et à chaud, un précipité rouge.

Avec le ferrocyanure de potassium, et à chaud, un précipité jaune.

Le zinc déplace de sa combinaison l'antimoine, qui se dépose au fond du vase sous forme d'une poudre noire.

On retrouve dans ce composé certains caractères de l'antipyrine. En effet, il donne avec le réactif de Draggendorff un précipité rouge brique.

Avec le chlorure ferrique, une coloration rouge, que l'on aperçoit très bien malgré la mise en liberté d'iode.

Le nitrite de sodium et le réactif de Mandelin mettent l'iode en liberté, et bien que l'on sépare celui-ci par solution dans le sulfure de carbone ou le chloroforme, il n'est pas possible d'apercevoir la coloration verte que donne l'antipyrine avec l'un ou l'autre de ces réactifs.

2° *Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure antimonique*

$(C^{11}H^{12}N^2O)^2\,Sb\,I^5$.

Préparation. — Si dans une solution renfermant 10 grammes d'antipyrine pour 50 cc. de toluène, on verse goutte à goutte, et en agitant, une solution obtenue en dissolvant 10 grammes de pentaiodure d'antimoine dans 50 cc. de toluène, on obtient un abondant précipité brun rougeâtre qu'on lave avec du toluène jusqu'à complète élimination de l'antipyrine ou de l'iodure antimonique non combinés.

Le précipité, après avoir été essoré à la trompe, est desséché dans le vide.

En analysant ce composé, j'ai obtenu les résultats suivants :

Prises d'essai	Sb^2O^4	Ag I	Nombre de cc. de solution N/20 d'acide picrique combinés
—	—	—	
0,8356	0,111		
0,9214	0,1233		
0,4879		0,5042	
0,3732		0,3867	
0,8356			29,4
0,9214			32,4

Les résultats exprimés pour 100 grammes de produit sont les suivants :

	Trouvé		Théorie pour $(C^{41}H^{12}N^2O)^2SbI^5$.
	—		
Sb %.....	10,50	10,57	10,61
I %.....	55,86	56,01	56,14
$C^{11}H^{12}N^2O$ %.....	33,17	33,06	33,25

Propriétés. — Ce corps offre l'aspect de cristaux microscopiques de couleur brun rougeâtre dont on ne peut déterminer exactement la température de fusion, parce qu'ils subissent la fusion pâteuse. C'est vers 78°-79° que ces cristaux commencent à fondre.

Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acétone.

Ce dérivé se dissout dans les solutions aqueuses d'acide tartrique à la suite d'une ébullition prolongée. L'acide chlorhydrique concentré le dissout. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés le décomposent avec mise en liberté d'iode.

Ce corps présente les caractères des sels d'antimoine au maximum.

Avec l'hydrogène sulfuré, il donne un précipité jaune orangé soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les polysulfures alcalins.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune orangé, très soluble à chaud dans un excès de réactif.

Avec la potasse ou la soude, un précipité blanc très soluble dans un excès de réactif.

Avec l'ammoniaque, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

Avec les carbonates alcalins, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Avec le trichlorure d'or, un précipité marron se dissolvant sous l'influence de la chaleur.

Avec l'iodure de potassium, pas de précipité.

Avec l'hyposulfite de sodium, à chaud, un précipité rouge.

Avec le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc.

Une lame de zinc déplace l'antimoine de la solution chlorhydrique de ce composé.

On retrouve dans ce corps certains caractères de l'antipyrine.

Avec le réactif de Draggendorff, il se forme un précipité rouge brique très abondant.

Avec le chlorure ferrique, il y a mise en liberté d'iode, mais on aperçoit très bien la coloration rouge caractéristique.

Avec le réactif de Mandelin, de même qu'avec le nitrite de sodium, il y a mise en liberté d'iode, et il n'est pas possible, bien que l'on dissolve celui-ci dans le sulfure de carbone ou le chloroforme d'apercevoir la coloration verte qui sert à caractériser l'antipyrine.

CONCLUSIONS

En combinant l'antipyrine avec quelques halogénures d'étain, de fer et d'antimoine, j'ai réussi à préparer les dérivés suivants :

1° Deux dérivés **stanniques** ayant une composition analogue et obtenus avec le **chlorure** et le **bromure stanneux** :

$$(C^{11}H^{12}N^2O)^4\,SnCl^4, 4HCl.$$
$$(C^{11}H^{12}N^2O)^4\,Sn\,Br^4, 4HBr.$$

2° Un dérivé **stannique** obtenu avec l'**iodure stanneux** et répondant à la formule :

$$(C^{11}H^{12}N^2O)^4\,SnI^4.$$

3° Deux dérivés stanniques obtenus avec le chlorure et le bromure stanniques et ayant des formules de composition analogues :

$$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,SnCl^4, 3HCl.$$
$$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,SnBr^4, 4HBr$$

4° Un dérivé stannique préparé à l'aide de l'iodure stannique :

$$(C^{11}H^{12}N^2O)^3\,SnI^4.$$

5° Un dérivé **ferrique** obtenu en partant du **chlorure ferreux** et répondant à la formule :

$$(C^{11}H^{12}N^2O)^9\,Fe\,Cl^3, 9HCl$$

Ce corps est différent de la combinaison ferrique d'antipyrine déjà connue sous le nom de ferripyrine et ayant pour formule :

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)^{3}\,FeCl^{3}$$

6° Un dérivé antimonieux préparé avec le trichlorure d'antimoine :

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)\,SbCl^{3},\,HCl$$

7° Deux dérivés antimonieux obtenus avec le tribromure et le triiodure d'antimoine et ayant même composition :

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)\,SbBr^{3}$$
$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)\,SbI^{3}$$

8° Un dérivé antimonique résultant de la combinaison de l'antipyrine avec le pentachlorure d'antimoine :

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)^{2}\,SbCl^{5}\,HCl$$

9° Deux dérivés antimoniques obtenus avec le pentabromure et le pentaiodure d'antimoine et dont les formules de composition sont analogues :

$$(C^{11}H^{12}N^{2}O)^{2}\,SbBr^{5}$$
$$(C^{11}H^{13}N^{2}O)^{2}\,SbI^{5}$$

L'étude des combinaisons de l'antipyrine avec les halogénures **stanneux** et avec le chlorure **ferreux** m'a permis de constater le fait, non signalé jusqu'ici, de la transformation de sels au minimum en sels au maximum dans un milieu que l'on pouvait considérer comme essentiellement réducteur.

BIBLIOGRAPHIE

Actes du Congrès de médecine et de sciences naturelles tenu à Bruges le 29 septembre 1901.

Annalen der Chemie und Pharmacie, 293-31. 1896.

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, t. VI, p. 265. 1896.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique. 3e série, t. XXXII, p. 866. 1896 ; t. XXXIII, p. 821 ; t. XXXVII. 1899.

Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux. 1904. P. 225.

Chemisches Centralblatt. 37. 1899.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. 130. P. 847 et 1256. 1900.

Journal de pharmacie et de chimie. 16 avril 1910.

Pharmaceutische Central Hall. 36-59.

Pharmaceutische Zeitung. 40. 1895. P. 282.

Thèse de doctorat en pharmacie G. Bécamel. Montpellier, 1910.

Vu bon à imprimer :
Montpellier, le 2 Juin 1911.
Le Président de thèse,
ASTRE Ch.

Vu :
Montpellier, le 2 Juin 1911.
Le Directeur de l'Ecole,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 3 juin 1911.
Le Recteur,
A. BENOIST.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PRÉFACE 9

INTRODUCTION 13

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de dosage employées pour l'analyse des dérivés d'antipyrine étudiés dans cette publication 15

CHAPITRE II

Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure stanneux 18
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure stannique 22
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure stanneux 25
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure stannique 27
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure stanneux. 30
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure stannique 32

Pages

CHAPITRE III

Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure ferreux 38

CHAPITRE IV

Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure antimonieux 44
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le chlorure antimonique 47
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure antimonieux 50
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et le bromure antimonique 52
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure antimonieux 55
Combinaison obtenue avec l'antipyrine et l'iodure antimonique 57
Conclusions 61
Bibliographie 63

:.O TPELLIER. — IMPRIMERIE GÉNÉRALE DU MIDI — TÉLÉPHONE